

PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER

Publication number: JP8301923

Publication date: 1996-11-19

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;
AOSHIMA NORIYUKI; OKANO TAKESHI; NANBA
YOSHIAKI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: **C08F4/69; C08F4/60; C08F6/06; C08F6/08;
C08F110/00; C08F110/02; C08F4/00; C08F6/00;
C08F110/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F6/08;
C08F110/02

- European:

Application number: JP19950110744 19950509

Priority number(s): JP19950110744 19950509

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8301923

PURPOSE: To remove the chromium component of a chromium-base catalyst from a liquid reaction product formed in the reaction for forming a low α -olefin polymer in the presence of the catalyst.

CONSTITUTION: A reaction for forming a low α -olefin polymer is performed in a solvent in the presence of a catalyst comprising either a combination essentially consisting of a chromium compound (a), a nitrogenous compound (b) selected from the group consisting of amines, amides and imides and an alkylaluminum compound (c) or a combination containing these components and a halogen compound (d). The obtained liquid reaction product containing the catalyst components is treated with a reducing agent to precipitate the chromium component from the liquid. In this way, the chromium component of the catalyst can be removed at good efficiency by a simple operation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-301923

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
6/08	M F M		6/08	M F M
110/02			110/02	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-110744	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)5月9日	(72)発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 クロム系触媒を用いる α -オレフィン低重合反応の反応生成液から触媒のクロム成分を除去する方法を提供する。

【構成】 少くとも (a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれた含窒素化合物、並びに (c) アルキルアルミニウム化合物から成る組合せ、乃至はこれに (d) ハロゲン含有化合物を組合せた触媒を用いて、溶媒中で α -オレフィンの低重合を行ない、得られた触媒成分を含む反応生成液を還元剤で処理して液中のクロム成分を析出させる。

【効果】 簡単な操作で効率よく触媒のクロム成分が除去できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒の存在下に溶媒中で α -オレフィンを低重合させて α -オレフィン低重合体を製造する方法において、クロム系触媒として少くとも、

(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るものを用い、かつ触媒成分を含む反応生成液を還元剤で処理して反応生成液中のクロム成分を固体として析出させることを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が少くとも、(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物、並びに(d) ハロゲン含有化合物から成るものである請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン含有化合物が、周期律表のIII A, III B, IV A, IV B, V A, V B及びVI B族からなる群から選ばれる元素を含むものである請求項2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを予め接触させることなく、 α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体が1-ヘキセンを主体とするものである請求項1～4のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 還元剤が亜鉛、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムからなる群から選ばれるものである請求項1～5のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】 触媒成分を含む反応生成液に、還元剤を添加してクロムを含む固体を生成させ、これを反応生成液から除去する請求項1～6のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン、特にエチレンを液相で低重合して、 α -オレフィン低重合体、特に1-ヘキセンを製造する方法に関するものである。詳しくは本発明は、低重合反応により生成した反応生成液から触媒のクロム成分を除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 少くともクロム化合物と有機アルミニウム化合物とから成るクロム系触媒を用いて、エチレン等の α -オレフィンを低重合することは公知である。例えば特公昭43-18707号には、クロムを含むVI B族の遷移金属化合物とトリ(ヒドロカルビルアルミニウム

2

オキシド)からなる触媒を用いて、エチレンを低重合して1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。

【0003】 また、特開平3-128904号には、クロム-ピロリル結合を有するクロム化合物と金属アルキル化合物又はルイス酸とを反応させて得られた触媒を用いて α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。さらに、USP5,376,612には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハロゲン含有化合物を溶媒中で混合して得られた触媒を用いて、 α -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0004】 一方、本発明者らの一部は、少くとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが、予め接触しない触媒で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることにより、 α -オレフィン低重合体を高活性で得ることができる方法を提案した(特願平5-28007号)。

20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 α -オレフィンの低重合により得られる反応生成液は、次いで蒸留により各成分に分離される。しかし反応生成液中の触媒成分は比較的不安定であり、触媒成分を含む反応生成液をそのまま蒸留すると、触媒成分、とりわけクロム成分が析出して蒸留装置に付着するおそれがある。従って、蒸留に先立ち反応生成液中から触媒成分、とりわけクロム成分を除去しておくのが望ましい。

30 【0006】 本発明者らは、先に反応生成液を酸またはアルカリ水溶液で処理して、触媒成分を除去する方法を提案した(特願平5-329668号参照)。本発明は、酸、アルカリ水溶液を用いずに触媒中のクロム成分を除去する方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るクロム系触媒の存在下に溶媒中で α -オレフィンを低重合させ、生成した触媒成分を含む反応生成液を還元剤で処理して反応生成液中のクロム成分を固体として析出させることにより、反応生成液中のクロム成分を除去する方法、が提供される。

【0008】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるクロム系触媒は、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物の組合せから成るものである。これに更に(d) ハロゲン含有化合物を組合せると、触媒性能が更に優れたものとなるので好ましい。

3

【0009】本発明で使用するクロム化合物は0～6個のクロム化合物であり、一般式
 $[CrX]_n$ … (1)

で表わされる。上記式において、Xは任意の有機もしくは無機の基、陰性原子または配位性分子を示す。nは1～6の整数を示すが2以上であることが好ましい。またnが2以上の場合にはXは相互に異なってもよい。

【0010】上記の有機基としては通常炭素数が1～30の各種の基が挙げられる。例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラールキル基、シクロペンタジエンル基などの炭化水素基、カルボニル基及びアルコキシ基が挙げられる。また、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボキシル基、β-ケトエステル基又はアミド基などを有する炭化水素基も挙げられる。無機の基としては硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられる。陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物としては、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化合物が挙げられ、具体的に、クロム(IV)-テトラブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(II)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、Cr(PhCOCHCOPh)₃ (ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(C₆H₅COCHCOCOC₆H₅)₃、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、酸素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。酸素を含有する電子供与体としては、ニトリル、アミン、アミド、ニトロ化合物等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラゼン、ピロリジン等が挙げられる。

【0013】酸素を含有する電子供与体としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリウム、トリグリウム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタ

4

ノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0014】リンを含有する電子供与体としては、ヘキサメチルホスホリアルミド、ヘキサメチルホスホラトリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。また、硫黄を含有する電子供与体としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0015】このような電子供与体とクロム化合物との錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl₃・3THF、CrCl₃・3dioxane、CrCl₃・(C₆H₅CO₂n-C₄H₉)、CrCl₃・(C₆H₅CO₂C₂H₅)、CrCl₃・3(i-C₄H₉OH)、CrCl₃・3[CH₃(CH₂)₃CH(H)(CH₂H)CH₂OH]、CrCl₃・3pyridine、CrCl₃・2(i-C₄H₉NH₂)、[CrCl₃・3CH₃CN]・CH₃CN、CrCl₃・3PPh₃、CrCl₃・2THF、CrCl₃・2pyridine、CrCl₃・2[(C₆H₅)₃NH]、CrCl₃・2CH₃CN、CrCl₃・2[P(C₆H₅)₃Ph]等が挙げられる。 (ここで、THFはテトラヒドロフラン、Phはフェニル基を表す。)

【0016】クロム化合物は、炭化水素溶液中に可溶な形態で用いるのが好ましく、このような可溶性のものとしてはクロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエンル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、アルキル錯体、シクロペンタジエンル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、Cr(CO)₆、(C₆H₅)₂Cr(CO)₃、(CO)₅Cr(C≡CCH₃(OCH₃))、(CO)₅Cr(C≡CCH₃(OCH₃))、CpCrCl₂ (ここでCpはシクロペンタジエンル基を示す。)、(Cp*CrClCH₃)₂ (ここでCp*はペンタメチルシクロペンタジエンル基を示す。)、(CH₃)₂CrCl₂等が例示される。

【0017】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、通常は担体に担持せずに、他の触媒成分と組み合わせ使用される。すなわち、本発明においては、触媒を構成するクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とは後述する特定の後触媒で使用するものが好ましいが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。

5

【0018】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジエチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3, 3', 4, 4'-テトラメチルジピロメタン、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

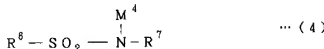
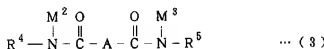
【0019】本発明で使用するアミドとしては、金属アミド及び酸アミドが挙げられる。金属アミドとしては1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、またはこれらの混合物が挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIA族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピ*

*ロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、リチウム(2, 5-ジメチルピロリド)等が挙げられる。

【0020】本発明においては、上記のアミン、金属アミドのうち2級のアミン、もしくは2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、ピロールもしくは2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3, 3', 4, 4'-テトラメチルジピロメタン等のピロール誘導体、又はこれから誘導される金属アミド、例えばアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、アルミニウム(2, 5-ジメチルピロリド)、エチルアルミニウムビス(2, 5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリス(2, 5-ジメチルピロリド)、ナトリウム(2, 5-ジメチルピロリド)、リチウム(2, 5-ジメチルピロリド)、カリウム(2, 5-ジメチルピロリド)等が好適である。なかでもピロール環に炭化水素基を有するピロール誘導体が特に好ましい。

【0021】本発明で使用する前記以外の酸アミド又はイミドとしては、下記一般式(2)~(4)で表される化合物が挙げられる。

【化2】



【0022】一般式(2)中、M¹は、水素原子または周期律表(本明細書では周期律表はCAS version 40)に基づいている。従ってIIIA族はIUPACの3B族である。)のIA, IIA, IB, IIIA族から選ばれる金属元素であり、R²は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R³は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基COR³(R³の定義はR¹と同じであり、R¹と異

なっていない)を表し、R¹とR²は環を形成してもよい。

【0023】一般式(3)中、M²及びM³は、水素原子または周期律表のIA, IIA, IB, IIIA族から選ばれる金属元素であり、R⁴及びR⁵は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁴とR⁵は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

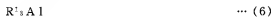
【0024】一般式(2)又は一般式(3)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチ

7

ルヘキサンアミド、スクシナミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボンアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のI A, II A, I BまたはIII A族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボニイミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のI A, II A, I BまたはIII A族の金属との塩が挙げられる。

【0025】一般式(4)中、M¹は、水素原子または周期律表のI A, II A, I B, およびIII A族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、R²は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、SO₂、R³基(R³の定義はR¹と同じであり、R³と異なっているもよい)を表し、R⁴とR⁵は環を形成しているもよい。

【0026】一般式(4)で示されるスルホンアミド類およびスルホニイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトルオロメタンスルホンアミド、および、こ*



(mは1, 5 ≤ m < 3)



(mは0 < m < 3, 好ましくは1, 5 ≤ m < 3)



(mは0 < m < 3, 好ましくは1, 5 ≤ m < 3)

【0031】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドライド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少なくと言う点でトリアル

キルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

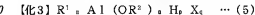
【0032】本発明で使用するハロゲン含有化合物としては、周期律表のIII A, III B, IV A, IV B, V A, V B 及びVI B族からなる群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0033】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニ

8

*れらと周期律表のI A, II A, I BまたはIII A族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中では、一般式(2)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(2)中のR²がアシル基CO R³を表し、R¹とR²が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0027】本発明において使用されるアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(5)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。



【0028】一般式(5)中、R¹及びR²は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっているもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは0 < m ≤ 3, nは0 ≤ n < 3, pは0 ≤ p < 3, qは0 ≤ q < 3のそれぞれの数であって、しかも、m + n + p + q = 3である数を表す。

【0029】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(6)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(9)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中のR¹、XおよびR²の定義は上記一般式(5)の場合と同じである。

【0030】

【化4】

ウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロプロパン、1, 1, 1, 1-テトラクロロブタン、1, 1, 1-トリクロロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロペンタン、1, 1, 1, 1-トリプロモエタン、1, 1, 2, 2-テトラプロモエタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリクロロクロリド、四塩化ケイ素、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサク

9

ロランチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

【0034】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0035】本発明においては、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用し、反応溶媒中で α -オレフィンの低重合を行う。そして、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。これにより、選択的に三量体反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0036】このような接触態様の具体例としては、(1)触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2)触媒成分(a)および(b)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3)触媒成分(a)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4)触媒成分(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)および(b)を導入する方法、(5)触媒成分(a)～(c)および α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0037】また、ハロゲン含有化合物を使用する場合の上記の接触態様としては、具体的には、(1)触媒成分(b)～(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2)触媒成分(a)、(b)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3)触媒成分(a)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4)触媒成分(c)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(b)を導入する方法、(5)触媒成分(a)及び(b)を含む溶液中に、 α -オレフィン、触媒成分(c)及び(d)を導入する方法、(6)触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(d)を導入する方法、(7)触媒成分(c)を含む溶液中に、 α -オレフィン、触媒成分

10

(a)、(b)及び(d)を導入する方法、(8)触媒成分(a)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)～(d)を導入する方法、(9) α -オレフィン及び各触媒成分(a)～(d)をそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0038】これらのうちでも、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを予め接触しない態様に維持し、且つ、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを低重合反応時に α -オレフィンと同時に接触させる方法を採用することが好ましい。

【0039】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、これは、触媒成分からの触媒系の形成の際に要求される好ましい態様であり、触媒系が形成された後は無関係である。従って、上記の態様による触媒系の形成を経た後に反応系から回収された触媒液を反応系に循環させることは、上記の好ましい態様に反することではない。

【0040】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ明らかではないが、次の様に推定される。すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフィンの低重合反応に不適当な低メタル化が惹起され、 α -オレフィンの低重合反応の活性が低下すると推定される。

【0041】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によればエチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0042】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、2, 2, 4-トリ

11

メチルペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数3〜20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0043】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来、例えば、炭素数が4〜30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。反応溶媒として特に好ましいのは、炭素数が4〜10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用している場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0044】本発明において、クロム化合物の使用量は、反応溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-1} \sim 0.5 \text{ mol}$ である。好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、特に $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲である。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 50 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン、アミド又はイミドの使用量及びハロゲン含有化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 0.001 mol 以上である。好ましくは $0.005 \sim 1000 \text{ mol}$ 、特に $0.01 \sim 100 \text{ mol}$ の範囲である。

【0045】本発明においては、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれた含窒素化合物及び(c)アルキルアルミニウム化合物、更には収率、選択率向上のために使用する(d)ハロゲン含有化合物のモル比は、 $1:0.1 \sim 10:1 \sim 100:0.1 \sim 20$ が好ましく、 $1:1 \sim 5:5 \sim 0.1 \sim 10$ が特に好ましい。斯かる特定条件の採用により、例えばエチレン低重合体として、ヘキセンを90%以上の収率(全生成量に対する割合)で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの含有量を99%以上に高めることが出来る。

【0046】本発明の低重合反応は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ で行なわれる。好適な反応温度は $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に $20 \sim 100^\circ\text{C}$ である。一方、反応圧力は、常圧ないし 250 kg/cm^2 の範囲から選択し得るが、通常は、 100 kg/cm^2 までの圧力で十分である。そして、反応時間は、通常1分から2時間、好ましくは0.5〜6時間の範囲である。反応形式は、回分式、半回分式または連続式のいずれであってもよい。

【0047】また、反応系に水素を共存させるならば、副生するポリマーの形状を粉末状にすることができた

12

め、装置へのポリマーの付着を防ぐことができる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

【0048】本発明においては、このようにして得た反応生成物を還元剤で還元処理してクロム成分を析出させる。還元処理によりクロム成分が反応液中から析出する理由は、未だ詳細には明らかではないが、次の様に推定される。すなわち、還元剤との接触により、反応生成液中の触媒活性種は低原子価クロム錯体へ還元される。しかし、この低原子価クロム錯体は不安定なので、引続いて脱メタル化等の反応が起こり、クロム成分が固体として析出すると推定される。

【0049】還元剤としては特に制限はなく、公知の種々のものが使用できるが、還元能力の高い金属である程好ましい。例えば、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられるが、取り扱いのしやすさから亜鉛、マグネシウムが好ましい。

【0050】還元剤による還元処理方法は、特に制限はないが、反応生成液に還元剤を添加し、窒素等の不活性ガス雰囲気下、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 150^\circ\text{C}$ で、 $0.1 \sim 48$ 時間、好ましくは $0.25 \sim 24$ 時間程度攪拌することにより行うのがよい。還元剤の使用量は、クロム金属1モル当たり $1 \sim 200$ 、 0.00 モル、好ましくは $1 \sim 20$ 、 0.00 モルの範囲である。この還元処理により生成したクロムを含む析出物は、次いで濾過、遠心分離など常法の固液分離手段により反応生成液から除去する。反応生成液中には副生ポリマーが存在しているので、固液分離はこの副生ポリマーの除去を兼ねて行なうようにしてもよい。

【0051】なお、本発明方法によりクロム成分を除去した後の反応生成液中にはアルミニウム成分が含まれているが、そのまま蒸留に供することができる。若しアルミニウム成分を除去したい場合には、本発明方法によりクロム成分を除去した後の反応生成液を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム水溶液、好ましくは $10 \text{ wt}\%$ 以上の高濃度の水溶液で処理すればよい。

【0052】回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

150℃の乾燥器で乾燥した2Lオートクレープを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレープには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けてお

13

た。n-ヘプタン(486ml)、2,5-ジメチルピロール(0.30mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(1.52mmol)のn-ヘプタン溶液、1,1,2,2-テトラクロロエタン(0.50mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブに仕込み、一方、触媒フィード管にCr(III)-2-エチルヘキサナート(0.10mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は500mlであった。

【0054】 10 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

【0055】 ガスクロマトグラフにより生成α-オレフィン低重合体の組成成分を分析した結果、触媒活性(g-α-オレフィン/g-Cr·hr)は104,832、全生成物中のC6体の含有量は91.4(wt%)、C6体中の1-ヘキセンの含有量は98.2(wt%)であ

14

った。反応液(865ml)の一部(100ml)を窒素下で採取し、これに亜鉛粉末1.25gを添加して、窒素下、室温で5時間撹拌した。静置して固体を沈降させ、上澄み液を窒素下で採取し、10%水酸化ナトリウム水溶液で抽出した。

【0056】 抽出液及び抽残の上澄み液を高周波プラズマ発光分光装置「ICAP-88」(日本ジャーレアルッシュ製)で測定したところ、いずれの液中にもクロムは全く検出されなかった。なお、還元剤として、亜鉛の代わりにマグネシウム1gを用いたこと以外は上記と同様にして反応生成物の処理を行った場合も、処理後の反応生成液中にクロムは全く検出されなかった。

【0057】

【発明の効果】 本発明によれば、少なくとも(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物並びに(c)アルキルアルミニウム化合物の組み合わせ、更にはこれに(d)ハロゲン含有化合物を組み合わせるクロム系触媒を使用するα-オレフィンの低重合方法において、反応生成液中に含有される触媒のクロム成分を容易に除去することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡野 文志

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 難波 美明

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内